

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-247743

(43)Date of publication of application : 05.11.1986

(51)Int.Cl.

C08J 7/06
B32B 27/00
// C09K 3/00
C09K 3/18

(21)Application number : 60-088776

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1985

(72)Inventor : MATSUO HITOSHI
YAMAGISHI NOBUYUKI

(54) ANTIFOULING AND LOWLY REFLECTIVE PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title plastic which has excellent antifouling properties, low reflectiveness and resistance to marring and is suitable for use as an automotive window, by forming a coating film composed of an antireflective coating compsn. contg. a plurality of compds. fluorine and silicon atoms on the surface of a plastic.

CONSTITUTION: 5W80 wt% compd. of formula I (wherein A is a bivalent org. group; X is halogen, a group of formula II, OR; R is lower alkyl; Rf1 is polyfluoroalkyl) such as the compd. of formula III, 5W94 wt% compd. of formula IV (wherein Rf2 is a fluorinated 2C or higher bivalent org. group) such as the compd. of formula V and 1W9 wt% compd. of the formula SiX4 (e.g. SiCl4) are mixed together to prepare an antireflective coating compsn. The compsn. is applied to the surface of a plastic which is pref. transparent and whose surface is pref. treated to activate it, to form a coating film, thus obtaining the desired antifouling and lowly reflective plastic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-29332

(24) (44)公告日 平成6年(1994)4月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/06	Z			
B 32 B 27/00	1 0 1	7258-4F		
// C 09 K 3/00	1 1 2 A	8517-4H		
3/18	1 0 4	8318-4H		

発明の数1(全5頁)

(21)出願番号	特願昭60-88776	(71)出願人	99999999 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	昭和60年(1985)4月26日	(72)発明者	松尾 仁 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20
(65)公開番号	特開昭61-247743	(72)発明者	山岸 展幸 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
(43)公開日	昭和61年(1986)11月5日	(74)代理人	弁理士 内田 明(外1名)
		審査官	井出 隆一
		(56)参考文献	特開 昭60-40254 (JP, A) 特開 昭59-26944 (JP, A)

(54)【発明の名称】防汚性・低反射性プラスチック

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に反射防止膜が形成された低反射性プラスチックにおいて、下記一般式で表わされる化合物を含有する反射防止膜組成物からなる塗膜が形成されてなることを特徴とする防汚性・低反射性プラスチック。

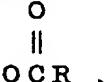
一般式

$R_f^1 - A - SiX_3$ 5~80重量%

$X_3 Si - A - R_f^2 - A - SiX_3$ 5~94重量%

SiX_4 1~90重量%

(但し、式中Aは二価の有機基、Xはハロゲン、



OR、Rは低級アルキル基、R_f¹はポリフルオロアルキル

2

基、R_f²はフッ素を含有する炭素数2以上の二価の有機基を示す。)

【請求項2】プラスチックが透明プラスチックである特許請求の範囲第1項記載の低反射性プラスチック。

【請求項3】プラスチックの表面が活性処理されてなる特許請求の範囲第1項記載の低反射性プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

10 本発明は表面に反射防止塗膜が形成されたプラスチックに関し、特に、防汚性と低反射性に優れ、しかも耐擦傷性をも有する低反射性プラスチックに関するものである。

【従来の技術】

一般に、プラスチック材料、特に透明プラスチック材料は透明性に加えて、自身の有する軽量、耐衝撃性及び易

加工性などの利点を活かして、建築物の窓・ドア・間仕切り、ショーウィンド・ショーケース、車輛の窓・照明灯レンズ、2輪車の風防、OA機器のハウジング、光学レンズ、メガネレンズなどの広い分野に利用されている。

しかしながら、それらプラスチック材料からなる成形品は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に支障を与える、光の反射により光線透過率が低下して、プラスチックを通して見ると明るさが損なわれるという問題がある。

従来から、ガラス、プラスチックなどの透明物品表面の低反射化は光学部品を中心を開発が進められてきていて、通常、プラスチック成形体の表面に反射防止膜を形成することによって行なわれている。反射防止膜は例えば、 MgF_2 、 LiF 、 ThF_4 、水晶石などの無機フッ化物、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、などの金属酸化物を真空蒸着やスパッタリングなどの方法によって単層あるいは複層の塗膜として形成されている。一方、高分子物質からなる低反射性処理剤を直接塗布あるいは処理剤中に浸漬することによる反射防止塗膜の形成方法ならびに処理剤が提案されている。しかしながら、かかる処理剤はガラス、プラスチックなどの表面への接着性に劣るため、多くの場合、プレコート層が形成され、その層上に処理されて、反射防止塗膜として形成される。これらの改良された反射防止塗膜の形成方法として、例えば、透明材料、特にプラスチック基材上に金属酸化物含有組成物を水を含む条件下で処理してプレコート層を設け、該プレコート層上に有機ケイ素化合物を含有する組成物からなる反射防止塗膜を形成させる方法（特開昭59-49960号公報が開示されている。また、本発明者も硬度と低反射性に優れた反射防止塗膜としてシラン化合物とポリフルオロ化基含有化合物からなる多層構造の低反射率塗膜（特開昭59-115840号公報）を提案している。

〔発明の解決しようとする問題点〕

前記の反射防止膜の形成方法において、真空蒸着あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は小型精密光学部品などに限定されるという制約があり、更に連続的製造には適していない。

一方前記のごとき公知の低反射処理剤はプラスチック表面への接着性は充分でなく、プレコート層の形成を必要とし、低反射処理工程を煩雑なものとして、コスト的に不利である。しかも形成され反射防止塗膜は大気中に浮遊する塵埃、水滴、油滴などが付着して汚染されると塗膜の構造特性から通常の洗浄作業によつては容易に除去されず、例えば強く払拭すると塗膜に傷を生じ、ついには剥離してしまい、耐擦傷性に劣るという問題がある。

したがつて、低反射処理工程が簡単であり、しかも形成

された反射防止塗膜は耐擦傷性と防汚性とに優れている低反射性プラスチックの開発が望まれている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、前記問題点に鑑み、プラスチック表面に対して接着性に優れ、しかも形成された反射防止塗膜は耐擦傷性と防汚性とを満足する低反射処理剤について種々研究、検討を行なつた。その結果、特定の含フッ素シリコーン化合物の2種とシリコーン化合物との三成分からなる組成物は反射防止塗膜としてプラスチック表面に形成されると、前記問題点を解決するに足る塗膜となり得るという事実を見い出し本発明を完成するに至つたものである。

而して、上記組成物において、三成分のいずれが欠けても特性は満足されないが、三成分が含まれることによつて各種プラスチックに応用が可能であつて、プラスチックの有する透明性、透視性を損なうことなく、塗布、吹付け、浸漬など既知の簡便な方法によつてプラスチック表面上に塗膜として形成されることによつて、可視光全域を平均に低反射化し、しかも耐擦傷性、防汚性にも優れた低反射性プラスチックが得られるものである。

即ち、本発明は、表面に反射防止膜が形成された低反射性プラスチックにおいて、下記一般式で表わされる化合物を含有する反射防止膜組成物からなる塗膜が形成されてなることを特徴とする防汚性・低反射性プラスチックを提供するものである。

一般式

$R_f^1 - A - SiX_3$ 5～80重量%

$X_3 Si - A - R_f^2 - A - SiX_3$ 5～94重量%

SiX_4 1～90重量%

30 (但し、式中Aは二価の有機基、Xはハロゲン、



OR、Rは低級アルキル基、 R_f^1 はポリフルオロアルキル基、 R_f^2 はフッ素を含有する炭素数2以上の二価の有機基を示す。)

本発明におけるプラスチックとしては、表面の反射を低下させる目的から透明プラスチックであるのが好適である。かかる透明プラスチックとしては、例えば、ポリ（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート）、ポリカーボネート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。而して、かかる透明プラスチックのみに限定されるものではない。

本発明の反射防止膜組成物は一般式 $R_f^1 - A - SiX_3$ 、 $X_3 Si - A - R_f^2 - A - SiX_3$ 、 SiX_4 で表わされる各化合物の三成分よりなるが、 $R_f^1 - A - SiX_3$ で表わされる化合物は塗膜の低屈折率化及び防汚性付与、 $X_3 Si - A - R_f^2 - A - SiX_3$ で表わされる

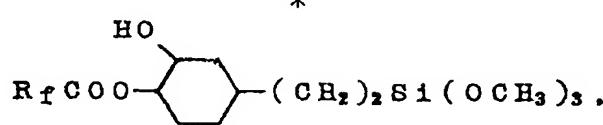
化合物は低屈折率化及び耐擦傷性向上、そして SiX_4 は耐擦傷性向上に有用であつて、これら三成分が最適な割合で組合せられることによつて低反射性、防汚性及び耐擦傷が発現されるものである。

ここで、一般式 $\text{R}_f^1-\text{A}-\text{SiX}_4$ で表わされる化合物は、 R_f^1 は防汚性の付与と、その向上という点でポリフルオロアルキル基であるのが好ましく、エーテル結合が含まれていてもよい。Aは二価の有機基、Xはハロゲン。



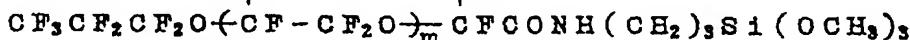
* ORであつてRは低級アルキル基である。かかる化合物を例示すると、

$\text{R}_f(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$, $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{R}_f\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{R}_f\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,



$\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

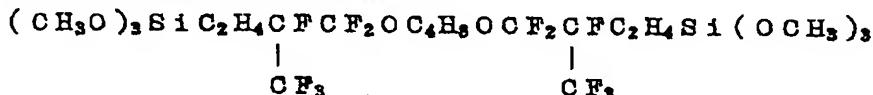
$\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$,



(但し、 R_f はポリフルオロアルキル基、mは1以上の整数)

などのポリフルオロアルキル基含有シラン化合物、ポリフルオロアルキル基がエーテル結合を有するシラン化合物が挙げられる。

上記一般式 $\text{R}_f^1-\text{A}-\text{SiX}_4$ で表わされる化合物は反射防止膜組成物中5~80重量%含まれるのが好ましい。5重量%以下では防汚性が、また80重量%以上あると耐擦傷性が低下する。

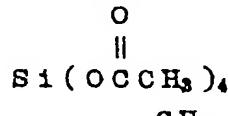


(但し、nは2~14の整数)などが挙げられる。

上記、一般式 $\text{X}_3\text{Si}-\text{A}-\text{R}_f^1-\text{A}-\text{SiX}_4$ で表わされる化合物は反射防止膜組成物中5~94重量%含まれるのが好ましく、5重量%以下あると耐擦傷性が、94重量%以上あると防汚性が低下する。

更に一般式 SiX_4 で表わされる化合物はXは前記と同一である。この化合物としては

SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,



★傷性が低下する。

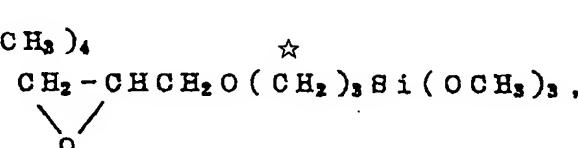
次に一般式 $\text{X}_3\text{Si}-\text{A}-\text{R}_f^1-\text{A}-\text{SiX}_4$ で表わされる化合物は、 R_f^1 がフッ素を含有する炭素数2以上の二価の有機基であつてA、Xは前記と同一である。かかる化合物としては例えば、

$\text{Cl}_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

★などを例示することができる。この一般式 SiX_4 で表わされる化合物は反射防止膜組成物中1~90重量%含まれるのが好ましく、1重量%以下では耐擦傷性が、90重量%以上では低反射性、防汚性が低下する。

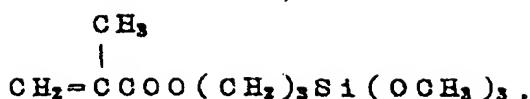
上記、三成分を構成する化合物において、それぞれの化合物内で数種が組合わされてもよい。

反射防止膜組成物は上記、三成分を構成する化合物の他に反射防止膜の特性を向上させる目的で、シリカゾルなどの無機質フィラーヤ、例えば



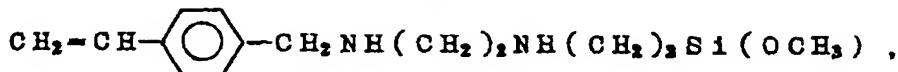
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

50 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$,



* $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

*



などのシランカップリング剤、あるいは架橋剤、帯電防止剤、その他の特性改良用の添加剤などが配合、含有されてもよい。

反射防止膜組成物は塗膜形成用の処理液として次のように調製される。即ち、前記三成分を構成するそれぞれの化合物を所定の割合に従つて混合して、溶媒中触媒の存在下に加水分解反応せしめて、部分縮合体となし、溶媒に溶解された処理液として調製される。かかる加水分解反応における溶媒はアルコール類、例えば、ブタノール、好ましくはtert-ブタノールが用いられ、触媒としては塩酸、酢酸あるいは他の有機酸が使用され、反応は室温にて攪拌することによつて行なわれる。溶媒の量は調製された処理液のプラスチック表面への塗布性あるいは形成される塗膜の膜厚が考慮され、部分縮合体が1~20重量%、好ましくは2~5重量%となるように調整される。

かくして調製された塗膜形成用の処理液のプラスチック表面への塗布方法は、はけ塗り、ロール塗り、スピニング、吹付け、あるいは浸漬など既知の方法によつて行なわれる。

塗布後は50~150°Cの温度で20分以上硬化することによつて塗膜が形成される。硬化処理における温度の設定はプラスチックの軟化温度との関係において適当に選定される。形成される塗膜の膜厚は0.2μ以下、好ましくは0.05~0.1μであつて、かかる膜厚の調整は塗布方法の条件によつてなし得るものであり、例えば浸漬法においては組成物濃度と引上げ速度とによつて決定される。

プラスチック表面に形成される塗膜の密着性は上記の方法によれば実用上は充分であるが、プラスチック表面を予め、アルカリ処理、グロー放電処理、プラズマ処理などの活性処理を施すことによつて、更に向上せしめることができる。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例において防汚性・低反射性プラスチックとしての評価試験方法は次の通りである。

反射率測定：自記分光光度計正反射光測定付属装置（日立製作所製：323型）を使用し、波長400nm~70 50

0nmの入射角5°における平均反射率を測定。

膜厚測定：“タリステツブ”（Rank Taylor Hobson社製）を使用し針圧測定より求める。

耐擦傷性：綿布を500g荷重下、1000回摩擦し傷の発生の有無を確認

防汚性：油性燃料トペンにて汚染し、1時間放置後、綿布で拭き、インクの除去性を確認。

実施例1

下記〔A〕~〔C〕の化合物とtert-ブタノール250gとを混合し、それに1%塩酸水溶液16.2gを加え室温24時間攪拌しながら反応させて、反射防止塗膜形成用の処理液を調製した。

20 〔A〕 $\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 50g

(ここで、 R_n は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ でnは6~16で平均値9)

〔B〕 $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiG}_4\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 40g

〔C〕 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, 10g

別にボリ（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート）製の平板（50mm×50mm×30mm）を10%苛性ソーダ水溶液に浸漬後、水洗、乾燥して用意し、これを上記処理液に浸漬し7.5cm/minの速度で引上げ、室温にて10分間乾燥後、続いて120°Cで60分間加熱して硬化させ、反射防止塗膜を形成した。形成された塗膜の厚膜は0.09μ、波長400nmから700nmにおける平均反射率は片面当り1.7%であつた。また、塗膜の耐擦傷性試験において傷の発生は全く認められず、防汚性試験においてはインクは、はじかれ、拭拭することによつて完全に除去することができた。

実施例2~6、比較例1~4

実施例1における〔A〕~〔C〕の化合物の量を第1表に示す量に変えた他は、実施例1と同様の方法により、反射防止塗膜形成用の処理液を調製した。次いで、実施例1と同様に平板に処理して反射防止塗膜の形成された平板を得て、その評価試験を行なつた。試験結果を第1表に示した。

第 1 表

No.	処理液組成 (g)			膜厚 (μ)	反射率 (%)	耐擦傷性*1)	耐汚染性*2)
	(A)	(B)	(C)				
実施例2	20	60	20	0.09	2.1	A	○
〃 3	30	20	50	0.09	2.5	A	○
〃 4	75	15	10	0.09	1.5	A	○
〃 5	15	80	5	0.9	2.1	A	○

No	処理液組成(g)			膜厚(μ)	反射率(%)	耐擦傷性*1)	耐汚染性*2)
	(A)	(B)	(C)				
比較例1 // 6	15	10	75	0.9	2.7	A	○
	—	80	20	0.09	2.3	A	×
// 2	80	—	20	0.09	1.7	C	△
// 3	80	20	—	0.09	1.5	B	△
// 4	—	—	—	—	4.0	C	×

*1) A:傷の発生なし B:若干の傷の発生あり
C:多数の傷の発生あり

*2) ○:完全に除去 △:除去性に難点あり
×:除去は困難

* 実施例7~8

実施例1における[A]の化合物を第2表に示す量に変えた他は実施例1と同様の方法により、反射防止塗膜形成用の処理液を調製した。続いて平板に処理して反射防止膜の形成された平板を得た。その評価試験を行ない結果を第2表に示す。

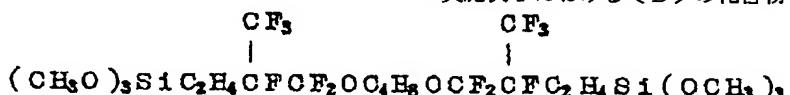
* 第 2 表

No	[A]の化合物	膜厚(μ)	反射率(%)	耐擦傷性*1)	耐汚染性*2)
実施例7 // 8	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \\ \quad \\ \text{C}_8\text{F}_7\text{O} \leftarrow \text{CFCF}_2\text{O} \rightarrow \text{CFCCONHC}_3\text{H}_6 \text{--- Si(OCH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{Si(OCH}_3)_3 \end{array} $	0.09 0.09	2.0 2.1	A A	○ ○

*1), *2) 前記第1表と同。

実施例9

※ ※実施例1における[B]の化合物を



に変えた他は実施例1と同様の方法により、反射防止塗膜形成用の処理液を調製した。続いて平板に処理して反射防止膜の形成された平板を得た。形成された塗膜の膜厚は0.09μ、平均反射率は片面当り1.6%であつた。また塗膜の耐擦傷性試験において傷の発生は全く認められず、防汚性試験においてはインクは、はじかれ、払拭することによって完全に除去することができた。

実施例10~11

実施例1における平板をポリメタクリル製及びポリウレタン製の平板とした他は実施例1と同様に処理して、反射防止塗膜の形成された平板を得た。その評価試験を行ない、結果を第3表に示した。

第 3 表

No	平板	膜厚(μ)	反射率(%)	耐擦傷性*1)	耐汚染性*2)
実施例10	ポリメタクリル製	0.09	1.8	A	○
実施例11	ポリウレタン製	0.09	1.6	A	○

*1), *2) 前記1と同

〔発明の効果〕

30 本発明の防汚性・低反射性プラスチックは、従来、得られなかつた防汚性と低反射性という両特性を同時に満足させ、しかも耐擦傷性にも優れているという効果が認められるものである。

特にプラスチック表面に形成される反射防止塗膜は塗膜の形成工程が簡略化され、コスト的にも有利であるという効果をも有するものである。